

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-221579

(43)Date of publication of application : 08.08.2003

(51)Int.Cl.

C09K 11/06  
C08G 61/12  
H05B 33/14  
// C07D495/04

(21)Application number : 2002-025300

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD  
TANAKA KAZUHIKO

(22)Date of filing : 01.02.2002

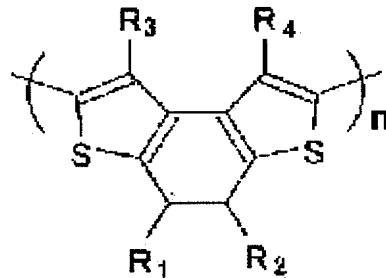
(72)Inventor : SHIMIZU TAKAHISA  
SEKINE NORIMASA  
TANAKA KAZUHIKO

## (54) ORGANIC LUMINESCENT MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic luminescent material having high durability and high luminescent efficiency.

SOLUTION: The organic luminescent material comprises an oligomer material or a polymer material having a chemical structure represented by chemical formula (I) (wherein R1, R2, R3 and R4 are each a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an arylene group, cyano group, nitro group or an amino group; n is a natural number of 2-6) as a basic unit.



... (I)

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

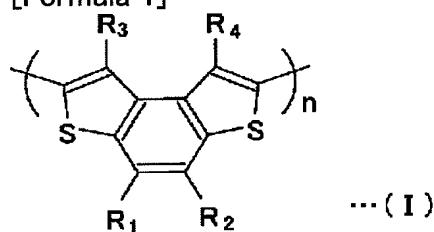
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1]An organic luminescent material becoming following-chemical-formula (I) from an oligomer material which has the chemical structure of a statement as a basic unit.

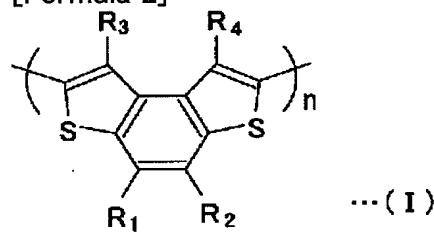
## [Formula 1]



However, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> are a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, allylene groups, cyano groups, nitro groups, or amino groups, and n shows the natural number of 2–6.

[Claim 2]An organic luminescent material becoming following-chemical-formula (I) from a polymer material which has the chemical structure of a statement as a basic unit.

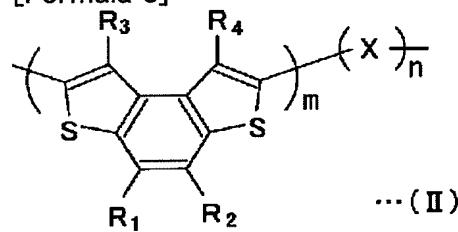
## [Formula 2]



However, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> are a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, allylene groups, cyano groups, nitro groups, or amino groups, and n shows seven or more natural numbers.

[Claim 3]An organic luminescent material becoming following-chemical-formula (II) from copolymerization material which has the chemical structure of a statement.

## [Formula 3]



However, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> are a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, allylene groups, cyano groups, nitro groups, or amino groups. X is ether aromatic compounds, a methylene chain, or a chain. m and n show a natural number.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]**This invention relates to the organic luminescent material which can be used for the display device represented by the organic electroluminescence element, or an organic luminescent material applicable to the fluorescence display material by ultraviolet excitation, etc.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]**Now, in a broad field, research and development of the element using an organic thin film are done, and development of the element which has the outstanding function is expected. The organic electroluminescence devices which used the electroluminescence (electroluminescence; thing of electroluminescence is hereafter called "EL") phenomenon of the organic matter also in it attract attention as spontaneous light type a flat-surface display device and a planar light source. This organic EL device begins from research of the anthracene single crystal of the 1960s. It is developed by the thin film lamination type element by C.W.Tang and others of Eastman Kodak Co., and Since, The 913rd page of the 12 No. with an applied physics letter of volume [ 51st ] (1987), And it is indicated by the 3610th page (1989) and JP,59-194393,A with a journal OBU applied physics of volume [ 65th ] of the 9 No., JP,63-264692,A, JP,63-295695,A, etc. Also in the present, active research and development are done in the field with a broad organic EL device of this thin film lamination type.

**[0003]**The fundamental organic EL device has the composition which a hole-injection transporting bed, an organic luminous layer, the negative pole, etc. which are the anode and a charge transport layer laminated in order on the substrate. This is produced by passing through the following processes, for example. First, on a transparent substrate insulating [, such as glass and a resin film, ], the transparent conducting film which mainly consists of a multiple oxide (henceforth "ITO") of indium and tin as the anode is formed by vacuum deposition or sputtering process, and let it be the anode. Next, the monolayer or the multilayer film which consists of an organic hole injection and a transported material represented by a copper phthalocyanine, aromatic amine compound, etc. is formed by a thickness of about 100 nm or less with vacuum deposition on this anode, and it is considered as a hole-injection transporting bed. Next, organic fluorescent substance films, such as tris(eight quinolinol) aluminum (henceforth "AlQ"), are formed with vacuum deposition by a thickness of about 100 nm or less as an organic luminous layer on this hole-injection transporting bed. And an organic EL device is produced by forming alloys, such as Mg:Ag, or a layered product like LiF/aluminum with vacuum deposition by a thickness of about 200 nm on this organic luminous layer, and considering it as the negative pole.

**[0004]**In such an organic EL device, by impressing DC voltage to inter-electrode, An electron (electric charge of minus) is poured in into a luminous layer from an electron hole (electric charge of plus), and the negative pole from the anode, this electron hole and electron move the inside of a luminous layer by the impressed electric field, these recombine within an organic luminous layer, and an organic fluorescent material is excited. And light is emitted when this excited organic fluorescent substance returns to a ground state. The direct current voltage

impressed to this organic EL device is usually less than 20V.

In the organic EL device which used AIQ for the luminous layer and used Mg:Ag alloy for the negative pole, the luminosity more than 10,000 cd/m<sup>2</sup> is obtained.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the above-mentioned organic thin film EL element had practically the stability at the time of continuous use, and insufficient light emitting luminance. In order to carry out a full color display, blue, green, and red three-primary-colors luminescence needed to be carried out. Then, while raising the stability and light emitting luminance of an element, the method of doping the coloring matter in which fluorescence strong against a luminous layer is shown for the purpose of controlling the luminescent color is tried. For example, in the case of a green emission element, the element doped to AIQ by making into a guest substance Quinacridone which is paints system coloring matter is produced. This element emits light to green or yellowish green, and improvement in luminosity, luminous efficiency, and stability is found rather than the element using the AIQ single film as an organic luminous layer (JP,05-70773,A, JP,08-188772,A).

[0006] Coloring matter may be doped also when obtaining the blue light element and red light element which emit light in blue or red. For example, the method of making what doped another JISUCHIRIRU arylene derivative to the JISUCHIRIRU arylene derivative as a blue light element an organic luminous layer is known (the 67th volume of an applied physics letter). 3853 pages (1995) [Appl. Phys. Lett., 67, and 3853 (1995)] JP,08-333283,A, JP,06-100857,A. The method of making what doped to AIQ the DCM derivative which is one of the laser pigments as a red light element an organic luminous layer is known (the 65th volume of journal OBU applied physics). 3610 pages (1989) [J. Appl. Phys., 65, and 3610] (1989).

[0007] However, the light emitting device mentioned above is a low molecule organic compound, and there were problems, like heat resistance and a mechanical strength are weak, and also since the organic EL device using a low molecule organic compound needs to produce a film with the vacuum deposition under a high vacuum, its productive efficiency is bad. Then, an oligomer material or a polymer material has come to be used for an organic EL device in recent years. It has an advantage which is not in a low molecule organic compound -- an oligomer material and a polymer material are excellent in heat resistance or a mechanical strength, and especially a polymer material can be easily produced with wet process.

[0008] However, although various polymers EL materials were compounded until now and luminous efficiency and an element life were also improving, it was not able to be said that the performance was enough yet practically. There are dramatically few synthetic examples of a blue polymer luminescent material or an electron-transport-property polymeric material. In the case of the polymers of a main chain conjugated system, there is a cause with few blue high polymer luminescent materials in becoming green, red, and luminescence of low energy because a conjugated system spreads. Although there are methods, such as considering it as the pendant type polymers which cut a conjugated system, in making blue light polymers, these methods are complicated and also have a problem in respect of luminous efficiency or a life.

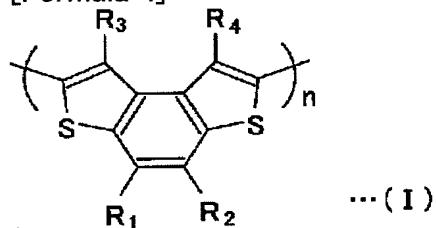
[0009] As mentioned above, the material used for the conventional organic EL device does not necessarily satisfy the characteristic currently called for as a charge transporting material or a luminescent material, but while still having the outstanding luminous efficiency, the luminescent material which has high endurance -- heat resistance and a mechanical strength are high -- is demanded. This invention was made in order to solve said SUBJECT, and it aims to let endurance provide an organic luminescent material with high luminous efficiency highly.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention persons have character of an organic luminescent material and a charge transporting material. As a result of inquiring paying attention to polymers which are material with dramatically high application -- it can use for a battery, a transparent conducting film, a transistor, etc. -- which are represented by poly (alkyl thiophene) and which have a thiophene skeleton, it came to invent the following organic luminescent materials. An

organic luminescent material of this application claim 1 is characterized by becoming following-chemical-formula (I) from an oligomer material which has the chemical structure of a statement as a basic unit.

[Formula 4]

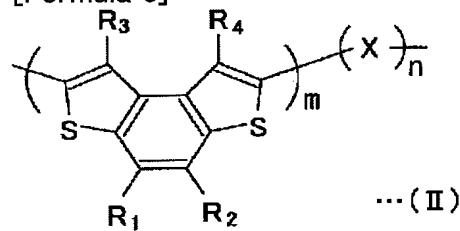


However, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> are a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, allylene groups, cyano groups, nitro groups, or amino groups, and n shows the natural number of 2–6.

[0011]The organic luminescent material of this application claim 2 is characterized by becoming the above-mentioned chemical formula (I) from the polymer material which has the chemical structure of a statement as a basic unit.

[0012]The organic luminescent material of this application claim 3 is characterized by becoming following-chemical-formula (II) from the copolymerization material which has the chemical structure of a statement.

[Formula 5]



However, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> are a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, allylene groups, cyano groups, nitro groups, or amino groups. X is ether aromatic compounds, a methylene chain, or a chain. m and n show a natural number.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

(Organic luminescent material) The organic luminescent material of this invention is either of the oligomer materials, the polymer materials, and copolymerization materials which are explained below. The oligomer material and the polymer material have the chemical structure shown in the above-mentioned chemical formula (I) as a basic unit. In the above-mentioned chemical formula (I), n of an oligomer material is a thing of 2–6, and n of a polymer material is seven or more things. As for n, when n is seven or more polymer materials, it is preferred that it is 100–10000.

[0014]Copolymerization material has the chemical structure shown in the above-mentioned chemical formula (II) as a basic unit. As for m, in copolymerization material, it is preferred that it is 100–10000. As for n, it is preferred that it is 5–1000. Copolymerization material may be any of a random copolymer, a block copolymer, and an alternating copolymer, and can be determined with the polymerization method to choose.

[0015]In the above-mentioned chemical formula (I) or (II), although R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> are chosen from a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an allylene group, a cyano group, a nitro group, and an amino group, Especially, since composition is easy, an alkyl group, an alkoxy group, and an allylene group are preferred. As an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a nonyl group, a decyl group, an undecyl group, dodecyl, etc. are mentioned. It may be the alkyl substituent of branching structure. As an alkoxy group, an alkyl group and an alkoxy group with the structure of the same chain are mentioned.

[0016]In the above-mentioned chemical formula (II), although chosen from aromatic compounds,

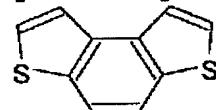
a methylene chain, and an ether chain, since X is easy to compound, aromatic compounds are preferred [ X ] especially. When X is aromatic compounds, as aromatic compounds, the benzene ring, an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, a silicon atom, a germanium atom, etc. can be chosen from the heterocyclic aromatic compounds of one, 5 which carries out two or more owners, or 6 membered-rings. As such aromatic compounds, for example A pyrrole ring, a thiophene ring, An oxadiazole ring, a triazole ring, a thiazole ring, a furan ring, a silole ring, It is mentioned by the compound which has a pyridine ring, a pyrazine ring, a thiadiazole ring, a pyrimidine ring, etc., and further, The compound which has the naphthalene ring and anthracene ring which are double rings, a quinoxaline ring, a quinoline ring, a pyrid pyridine ring, a pyrimide pyridine ring, a fluorene ring, a phenanthroline ring, a phenanthrene ring, etc. is mentioned. The bridge may be constructed over aromatic compounds with nitrogen atoms, such as diphenylamine and a triphenylamine. The substituent may be introduced into these aromatic compounds.

[0017]Next, the example of a manufacturing method which manufactures the organic luminescent material of this invention is explained.

(Example of a manufacturing method of an oligomer material) The example of a manufacturing method of the oligomer material of  $n=2$  and the oligomer material of  $n=3-6$  is explained, respectively. In the example of a manufacturing method of the oligomer material of  $n=2$ , the monomer shown in following-chemical-formula (III) is dimerized first, and SOKUSURE extraction can refine this, and it can rank second, can refine to a high grade by the sublimating method, and the oligomer material of  $n=2$  can be obtained. In the example of a manufacturing method of the oligomer material of  $n=3-6$ . The monomer shown in following-chemical-formula (III) can be halogenated with bromine etc., and it can compound by the coupling reaction using organic metallic compounds, such as a Grignard reaction using magnesium or an organic nickel complex, and an organic palladium complex.

[0018]

[Formula 6]

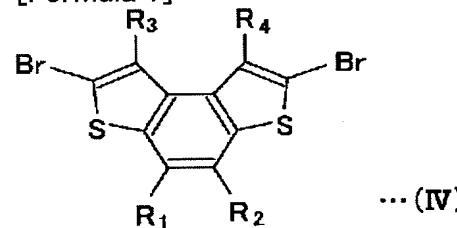


... (III)

[0019](Example of a manufacturing method of a polymer material) A polymer material can be obtained by, for example, carrying out oxidative polymerization of the monomer shown in following-chemical-formula (IV) using ferric chloride. It can obtain also by carrying out the polycondensation of the monomer shown in the above-mentioned chemical formula (III) using organic metallic compounds, such as an organic nickel complex and an organic palladium complex. As an example of a polycondensation, two halogenation groups are introduced into a monomer and the dehalogenation polycondensation using an organic nickel complex is mentioned.

[0020]

[Formula 7]



... (IV)

[0021](Example of a manufacturing method of copolymerization material) Copolymerization material can be obtained by carrying out oxidative polymerization of the monomeric mixture which contains the monomer shown in the above-mentioned chemical formula (IV), for example using ferric chloride. It can obtain also by carrying out the polycondensation of the monomeric mixture containing the monomer shown in the above-mentioned chemical formula (III) using organic metallic compounds, such as an organic nickel complex and an organic palladium

complex. For example, two halogenation groups can be introduced into a monomer, a dehalogenation polycondensation can be carried out using an organic nickel complex, and copolymerization material can be obtained. An alternating copolymer is also compoundable Suzuki coupling and by carrying out Sonogashira coupling using a palladium complex.

[0022] Since the molecular weight is high, the organic luminescent material which consists of either of the oligomer materials, the polymer materials, and copolymerization materials which were mentioned above is excellent in heat resistance and a mechanical strength, and its endurance is high. The organic luminescent material mentioned above can acquire strong blue fluorescence and a high quantum yield, and is useful as the blue light material of an organic EL device, or a fluorescence display material of ultraviolet excitation. The EL element which used the organic luminescent material of this invention for below is explained.

[0023] (EL element) An organic luminescent material mentioned above is applicable to various EL elements etc. An EL element using an organic luminescent material mentioned above can be manufactured with the application of a manufacturing method of a general EL element. An example of an EL element using an organic luminescent material of this invention is explained referring to drawing 6 and drawing 7. The metal electrodes 10 which turn into the electron hole transporting bed 14, the luminous layer 12, and the negative pole on one field of the transparent electrode 16 whose EL element shown in drawing 6 is the anode are laminated in order, and the glass substrate 18 touches a field of another side of the transparent electrode 16. An EL element shown in drawing 7 is a thing of the same composition as what was shown in drawing 6, except that the electron transport layer 11 intervened between the electrode 10 and the luminous layer 12. In these EL elements, an organic luminescent material of this invention mentioned above is used as the luminous layer 12. Thickness of the luminous layer 12 is usually 2–5000 nm. Well-known various means can be applied as a formation method of the luminous layer 12, for example, vacuum deposition, a spin coat method, the cast method, etc. are mentioned. As the electrode 10, aluminum, magnesium, indium, silver, or these alloys are used. ITO etc. are used as the transparent electrode 16. In these EL elements, since an organic luminescent material mentioned above is used, luminosity and luminous efficiency of blue light material are high on a par with luminosity of AlQ which is green emission material, or AlQ which doped Quinacridone, and luminous efficiency. As a result, in order to obtain practically sufficient luminosity, it is not necessary to add low work function metals, such as Cs, further to an organic luminous layer of blue light, and a manufacturing process of an EL element can be simplified.

[0024]

[Example] Hereafter, an example is shown and this invention is explained still in detail.

[Example 1]

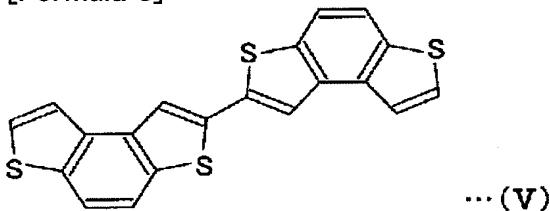
The inside of a <composition of benzo [1,2-b:4,3-b'] dithio Foehn 2,2'-yl (BDTB; chemical formula (V))> argon air current, Butyl lithium of 1.1 equivalent weight was added at 0 \*\*, melting and agitating 2.00 g (10.5mmol) of benzodithio Foehn (chemical formula (III)) to the desiccation THF. Reaction temperature was raised from -70 \*\* to 0 \*\* over 1 hour, and it returned to 0 more \*\*, and agitated for 30 minutes, and the RICHO object of benzodithio Foehn was prepared. The reaction mixture was obtained [ object / above-mentioned / RICHO / room temperature / for 40 minutes ] into the mixture of iron (III) and acetylacetone (3.71 g, 10.5 mmol), and the desiccation THF of 40mL. Subsequently, after carrying out heating flowing back of the reaction mixture for 2 hours, water (20mL) was added and decompressed, THF was distilled off, and the solid which added 2% of chloride 200mL, and was produced was filtered. The obtained solid was often washed in order of water, 10% of sodium carbonate solution (100mL), and water. It put into the Soxhlet extractor after drying a solid, and extracted by THF (200mL), the solvent was distilled off, and the yellow crystal was obtained. The obtained crystals are a yield of 1.20 g, and 60% of yield.

The melting point was 267 \*\* (DSC).

About the obtained compound, measurement of an infrared absorption spectrum (drawing 1) and mass analysis (drawing 2) was performed. As a result, in mass analysis, the molecular ion peak was looked at by 378 and it was identified that the structure of this compound is BDTB shown by following-chemical-formula (V).

[0025]

[Formula 8]



[0026] Fluorometry in the toluene solution of BDTB which carried out high grade refining by the sublimating method was performed. As a result, strong blue fluorescence (425 nm and 452 nm) was indicated to be the peak wavelength of 390 nm. DPVBi(s) whose fluorescence intensity and quantum yields at this time are one of the JISUCHIRIRU arylene derivatives were 2.2 times and 1.6 times, respectively (Table 1).

[0027]

[Table 1]

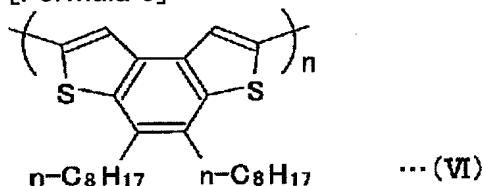
	蛍光強度比 (対DPVBi)	蛍光量子収率比 ( $\phi$ / $\phi_{DPVBi}$ )
BDTB	2.2	1.6

[0028][Example 2]

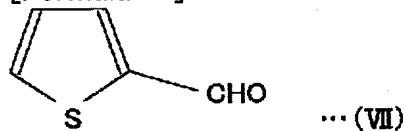
< Pori [4,5-dioctylbenzo [1,2-b:4,3-b'] dithio Foehn 2,5'-diyl] The inside of synthetic (polymerization by an iron(III) chloride) > argon air current of (PDTBox; chemical formula (VI)), It was dropped at octylmagnesiumbromide of 1.1 equivalent weight at 0 \*\*, melting and agitating 12.1 g (108mmol) of 2-thiophenecarbaldehyde (chemical formula (VII)) to the desiccation THF (20mL). After agitating at a room temperature for 2 hours, water was added, the reaction was suspended and 1-thienyl 1-nonal (chemical formula (VIII)) was obtained. When 1-thienyl 1-nonal was refined by distillation, they were a yield of 20.9 g, and 85% of yield. Next, 20.1 g of 1-thienyl 1-nonal was melted in acetone, and at 0 \*\*, the Jones reagent was added, it oxidized, and 1-thienyl 1-nonalone (chemical formula (IX)) was obtained. They were a yield of 16.4 g, and 79% of yield. 16.4 g (73.1mmol) of 1-thienyl 1-nonalone was melted in 140-ml THF, titanium tetrachloride of 1.5 equivalent weight and the zinc of 3 equivalent weight were added, heating flowing back was carried out for 5 hours, and 1 and 2-\*\*\*\*\*- 9-octadecene (chemical formula (X)) was obtained. When it dissociated and silica gel chromatography refined the obtained 1,2-\*\*\*\*\*- 9-octadecene by using hexane as a developing solvent, they were 1 after separation refinement, a yield of 13.0 g of 2-\*\*\*\*\*- 9-octadecene, and 85% of yield. And 3.00 g (7.20mmol) of 1,2-\*\*\*\*\*- 9-octadecene was melted in the benzene of 1700mL, the iodine 0.366g (1.44mmol) of 0.2 equivalent weight was added, and it irradiated with the high-pressure mercury-vapor lamp for 10 hours. Subsequently, column chromatography dissociated and refined and 4,5-dioctylbenzodithio Foehn (chemical formula (XI)) was obtained. They were a yield of 5.24 g of 4,5-dioctylbenzodithio Foehn, and 59% of yield. 0.50 g (1.21mmol) of obtained 4,5-dioctylbenzodithio Foehn was melted in the dry methylene chloride (40mL), and 134 g (24.2mmol) of anhydrous iron(III) chlorides were added to this at the room temperature, and it agitated overnight and polymerized. Subsequently, after adding the thinned hydrazine solution and stopping a polymerization, dilute hydrochloric acid was added and the organic layer in which the polymer extracted and generated with benzene is contained was dried with sodium sulfate. After letting pass and refining [ separate and ] the organic layer containing a polymer in the short column with which silica gel was filled up, it dissolves in a little benzene (about 5 ml), and it added to 100 ml of methanol, and it was made to reprecipitate. After neglecting it on the 1st, the polymer filtered and generated was dried after washing using the vacuum pump by ethanol. The yield of the polymer obtained eventually was 0.46g.

[0029]

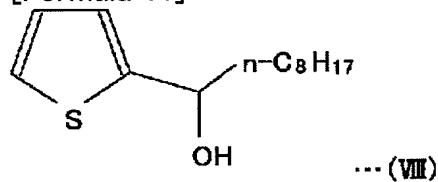
[Formula 9]



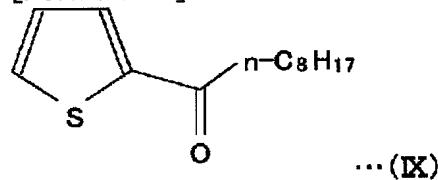
[Formula 10]



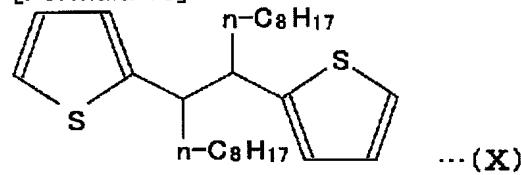
[Formula 11]



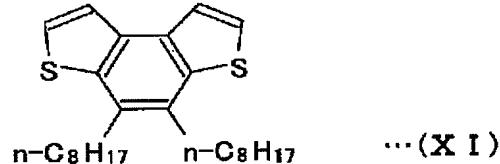
[Formula 12]



[Formula 13]



[Formula 14]



[0030] Since it checked that the skeleton of the structural unit was maintained in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum in the chloroform fluid of the obtained polymer, and an IR spectrum, the polymer material (PDTBox; chemical formula (VI)) made into the purpose was identified. The molecular weight of this polymer was calculated from the GPC measurement which made chloroform the eluate with the number average molecular weight 2700 and the weight average molecular weight 68000.

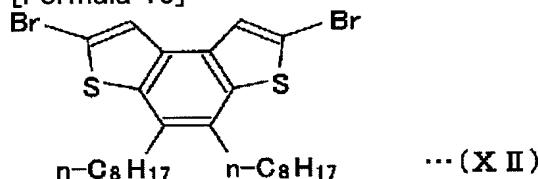
[0031][Example 3]

< Pori [4,5-dioctylbenzo [1,2-b:4,3-b'] dithio Foehn 2,5'-diyl] 4,5-dioctylbenzodithio Foehn (chemical formula (XI)) was obtained like the synthetic (polymerization by nickel complex) > above-mentioned example 2 of (PDTBNI; chemical formula (VI)). It melts in the N,N'-dimethylformamide (115 ml) which dried 1.04 g (2.50mmol) of obtained 4,5-dioctylbenzodithio Foehn, N-bromosuccinamide of 2.7 equivalent weight was added at the room temperature, it agitated for 3 hours, and 2,7-dibromo-4,5-dioctylbenzodithio Foehn (chemical formula (XII)) was

obtained. When silica gel chromatography separated and refined this 2,7-dibromo-4,5-dioctylbenzodithio Foehn, they were a yield of 0.97 g of 2,7-dibromo-4,5-dioctylbenzodithio Foehn after separation refinement, and 68% of yield. Subsequently, 0.159 g (0.576mmol) of bis (1,5-cyclo-octadiene)nickel (nickel(cod)<sub>2</sub>) and 0.090 g (0.576mmol) of 2,2'-bipyridines, N,N'-dimethylformamide (20 ml) was mixed in a nitrogen atmosphere, and also 0.3 g (0.524mmol) of 2,7-dibromo-4,5-dioctylbenzodithio Foehn was added, and at 60 \*\*, it stirred for 20 hours and polymerized. In order to remove a nickel compound from the generated polymer, it washed by the hydrochloric acid aqueous solution, a chloride-ethanol solution, ethylenediamine solution, hot water, and ethanol. The yield of the polymer obtained eventually was 0.139g.

[0032]

[Formula 15]



[0033] While being able to check that the skeleton of the structural unit was maintained in the <sup>1</sup>H NMR spectrum in the chloroform fluid of the obtained polymer, and an IR spectrum. Since the absorption originating in the stretching vibration of C-Br had disappeared, the polymer material (PDTBNi; chemical formula (VI)) made into the purpose was identified. The molecular weight of this polymer was calculated from the GPC measurement which made chloroform the eluate with the number average molecular weight 1600 and the weight average molecular weight 2900.

[0034] [Fluorometry] Fluorometry was performed about the sample compounded in Example 2 (PBTBox) and Example 3 (PDTBNi). As a result, as shown in drawing 5, strong green fluorescence was shown in chloroform fluid. DPVBi(s) whose fluorescence intensity and quantum yields at this time are one of the JISUCHIRIRU arylene derivatives were 1.6 times and 1.8 times, respectively (Table 2).

[0035]

[Table 2]

	PBTBox (対DPVBi)	PDTBNi (対DPVBi)
蛍光量子収率比( $\phi / \phi_{DPVBi}$ )	1.6	1.8

[0036]

[Effect of the Invention] As explained above, the organic luminescent material of this invention consists of copolymerization an oligomer material, a polymer material, or material, and since the molecular weight is high, it is excellent in heat resistance and a mechanical strength.

Endurance is high.

An organic luminescent material shows a blue fluorescence stronger than the JISUCHIRIRU arylene derivative which is the conventional blue light material in a solution, and has a high quantum yield. Therefore, it can use conveniently as the luminescent material of an organic EL device, or a fluorescence display material of ultraviolet excitation.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1]It is an infrared absorption spectrum of BDTB.

[Drawing 2]It is a graph which shows the mass analysis result of BDTB.

[Drawing 3]It is a  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PDTBox, PDTBNi, and 2,7-dibromo-4,5-diethylbenzodithio Foehn.

[Drawing 4]It is an infrared absorption spectrum of PDTBox, PDTBNi, and 2,7-dibromo-4,5-diethylbenzodithio Foehn.

[Drawing 5]It is a fluorescence spectrum of PDTBox and PDTBNi.

[Drawing 6]It is a sectional view showing an example of an EL element.

[Drawing 7]It is a sectional view showing other examples of an EL element.

**[Description of Notations]**

12 Luminous layer

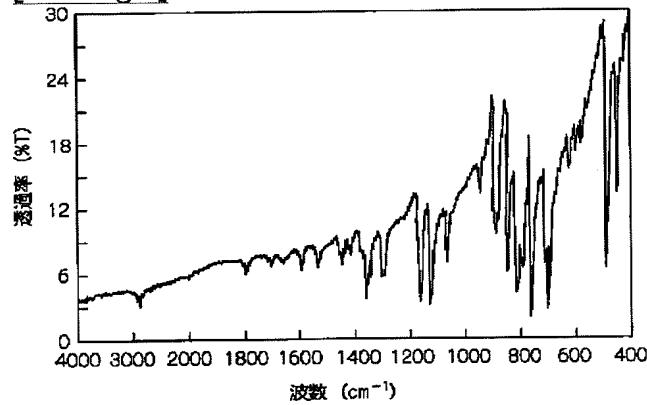
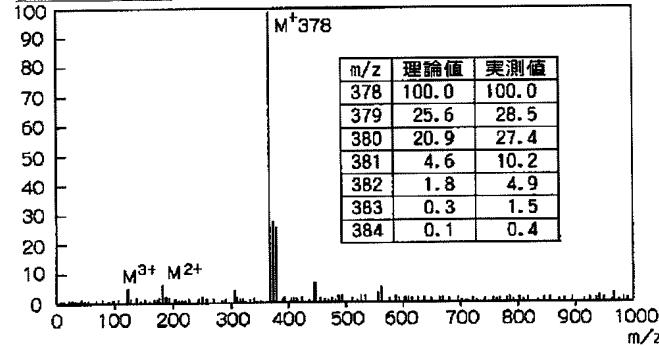
---

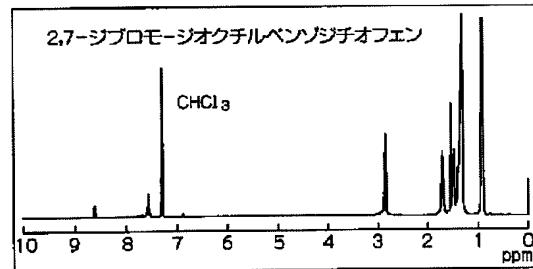
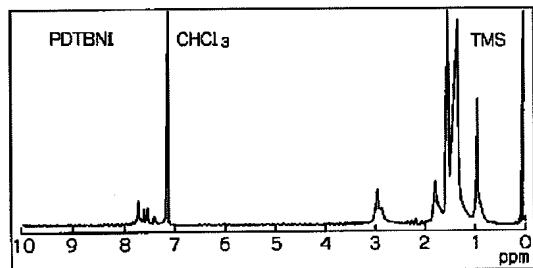
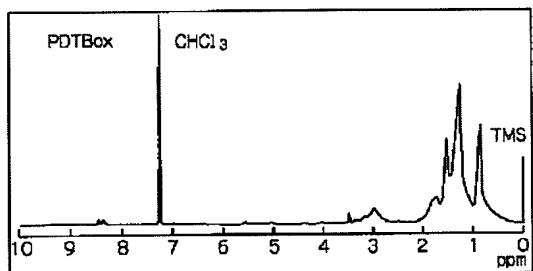
**[Translation done.]**

**\* NOTICES \***

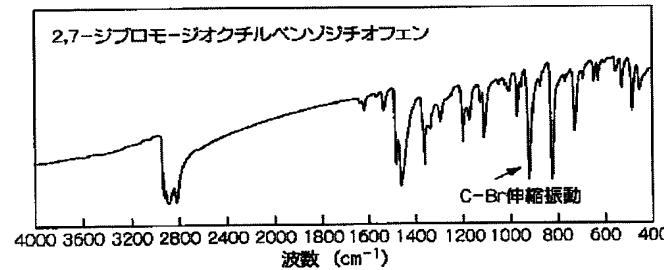
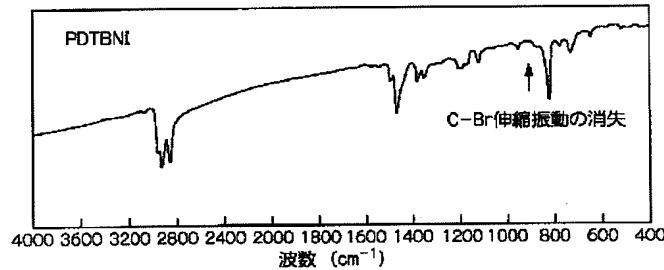
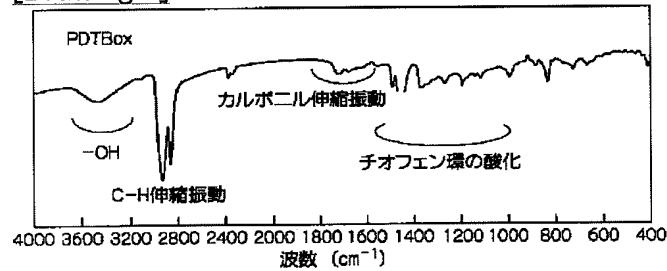
JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

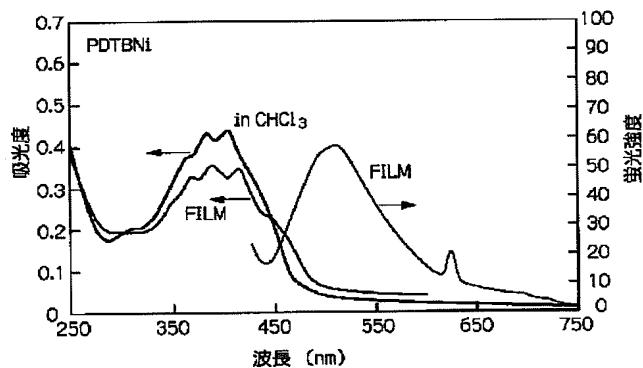
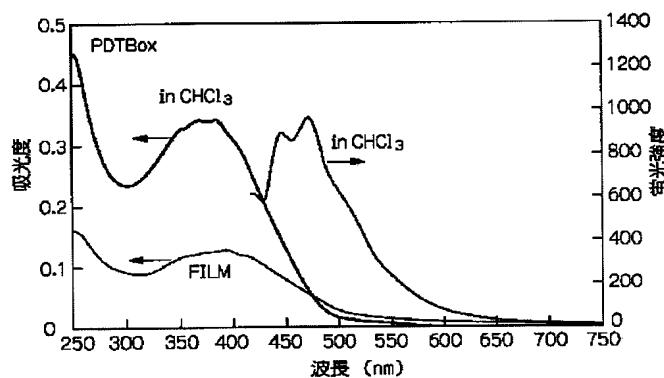
**DRAWINGS****[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**



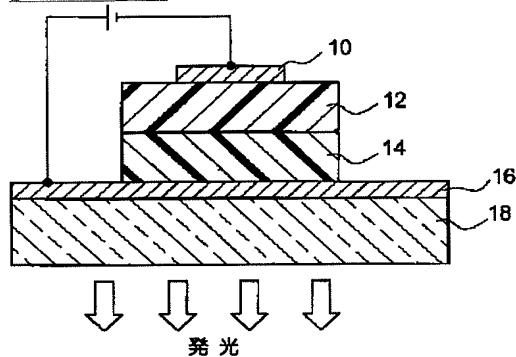
[Drawing 4]



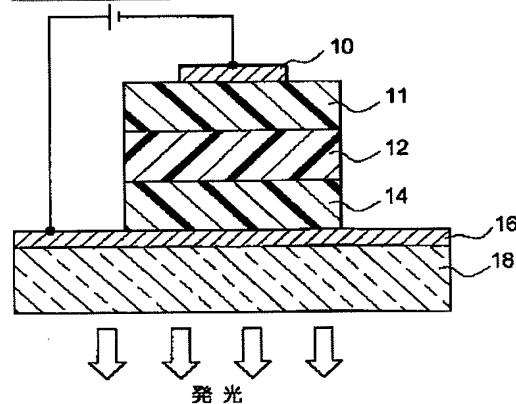
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-221579

(P2003-221579A)

(43)公開日 平成15年8月8日(2003.8.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 K 11/06  
C 0 8 G 61/12  
H 0 5 B 33/14  
// C 0 7 D 495/04

識別記号  
6 3 5  
6 8 0  
  
1 0 1

F I  
C 0 9 K 11/06  
C 0 8 G 61/12  
H 0 5 B 33/14  
C 0 7 D 495/04

マークコード\*(参考)  
6 3 5 3 K 0 0 7  
6 8 0 4 C 0 7 1  
4 J 0 3 2  
B  
1 0 1  
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-25300(P2002-25300)

(22)出願日 平成14年2月1日(2002.2.1)

(71)出願人 000003193  
凸版印刷株式会社  
東京都台東区台東1丁目5番1号  
(71)出願人 599165511  
田中 和彦  
和歌山県和歌山市神波30-3 紀伊合同宿  
舍134号  
(72)発明者 清水 貴央  
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内  
(74)代理人 100064908  
弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

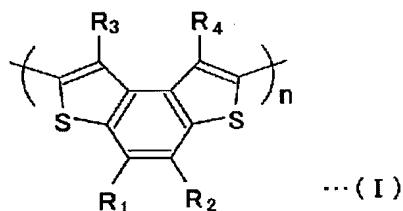
(54)【発明の名称】 有機発光材料

(57)【要約】

【課題】 耐久性が高く、かつ発光効率の高い有機発光  
材料を提供する。

【解決手段】 有機発光材料が、下記化学式(I)に記  
載の化学構造を基本単位として有するオリゴマー材料ま  
たは高分子材料からなることを特徴とする。

【化1】

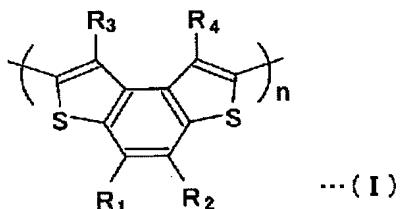


但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、水素原子、アルキル基、  
アルコキシ基、アリーレン基、シアノ基、ニトロ基、ア  
ミノ基のいずれかであり、nは2～6の自然数を示す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化学式(I)に記載の化学構造を基本単位として有するオリゴマー材料からなることを特徴とする有機発光材料。

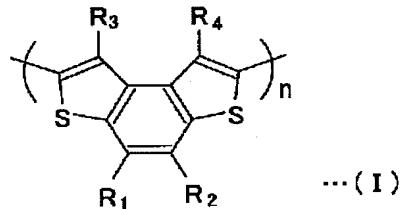
## 【化1】



但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基のいずれかであり、nは2～6の自然数を示す。

【請求項2】 下記化学式(I)に記載の化学構造を基本単位として有する高分子材料からなることを特徴とする有機発光材料。

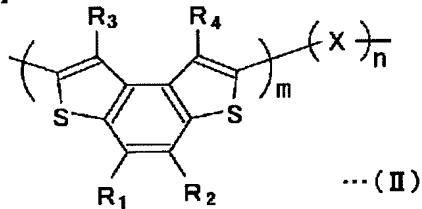
## 【化2】



但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基のいずれかであり、nは7以上の自然数を示す。

【請求項3】 下記化学式(II)に記載の化学構造を有する共重合材料からなることを特徴とする有機発光材料。

## 【化3】



但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基のいずれかである。また、Xは、芳香族化合物、メチレン鎖、エーテル鎖のいずれかである。また、m、nは自然数を示す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に代表される表示素子に利用できる有機発光材料、あるいは紫外線励起による蛍光表示材料な

どに適用可能な有機発光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、有機薄膜を利用した素子の研究開発が幅広い分野において行われ、優れた機能を有する素子の開発が期待されている。その中でも、有機物の電界発光（エレクトロルミネッセンス；以下、エレクトロルミネッセンスのことを「EL」という）現象を利用した有機電界発光素子は、自発光型の平面表示素子や平面光源として注目されている。この有機EL素子は、1960年代のアントラセン単結晶の研究から始まり、イーストマン・コダック社のC.W.Tanigらによる薄膜積層型素子が開発されて以来、アプライド・フィジックス・レター第51巻第12号第913頁（1987年）、およびジャーナル・オブ・アプライドフィジックス第65巻第9号第3610頁（1989年）、特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開昭63-295695号公報等に開示されている。現在においても、この薄膜積層型の有機EL素子は、幅広い分野において活発な研究開発が行われている。

【0003】 基本的な有機EL素子は、基板上に、順に、陽極、電荷輸送層である正孔注入輸送層、有機発光層、陰極等が積層した構成を有している。これは、例えば次のような工程を経ることで作製される。まず、ガラスや樹脂フィルム等の透明絶縁性の基板上に、陽極として主にインジウムとスズの複合酸化物（以下、「ITO」という）からなる透明導電膜を、蒸着法またはスピッタリング法等により形成して陽極とする。次に、この陽極上に、銅フタロシアニンや芳香族アミン化合物等に代表される有機正孔注入・輸送材料からなる単層膜または多層膜を蒸着法により100nm程度以下の厚さで形成して、正孔注入輸送層とする。次に、この正孔注入輸送層上に有機発光層としてトリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下、「AlQ」という）等の有機蛍光体膜を100nm程度以下の厚さで蒸着法により形成する。そして、この有機発光層上に、Mg：Ag等の合金またはLiF/Alのような積層体を200nm程度の厚さで蒸着法により形成して陰極とすることにより、有機EL素子が作製される。

【0004】 このような有機EL素子では、電極間に直流低電圧を印加することにより、陽極から正孔（プラスの電荷）、陰極から電子（マイナスの電荷）が発光層内に注入され、この正孔と電子が、印加された電場により発光層内部を移動し、有機発光層内でこれらが再結合して有機蛍光材料を励起させる。そして、この励起された有機蛍光体が基底状態に戻る際に発光する。この有機EL素子に印加する直流電圧は、通常20V以下であり、発光層にAlQ、陰極にMg：Ag合金を用いた有機EL素子では、10,000cd/m<sup>2</sup>以上の輝度が得られる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の有機薄膜EL素子は連続使用時における安定性と、発光輝度が実用上不十分であった。さらに、フルカラー表示をさせるためには、青、緑、赤の3原色発光をさせる必要があった。そこで、素子の安定性と発光輝度とを向上させるとともに、発光色を制御することを目的として、発光層に強い蛍光を示す色素をドープする方法が試みられている。例えば、緑色発光素子の場合、顔料系色素であるキナクリドンをゲスト物質としてA1Qにドープした素子を作製する。この素子は緑あるいは黄緑色に発光し、有機発光層としてA1Q単独膜を用いた素子よりも、輝度、発光効率および安定性の向上が見られている（特開平05-70773号公報、特開平08-188772号公報）。

【0006】また、青または赤を発光する青色発光素子や赤色発光素子を得る際にも、色素をドープすることがある。例えば、青色発光素子としては、ジスチリルアリーレン誘導体に別のジスチリルアリーレン誘導体をドープしたものを有機発光層とする方法が知られている（アブライド・フィジックス・レター第67巻、3853頁（1995年）[Appl. Phys. Lett., 67, 3853(1995)]、特開平08-333283号公報、特開平06-100857号公報）。赤色発光素子としては、レーザー色素の一つであるDCM誘導体をA1Qにドープしたもの有機発光層とする方法が知られている（ジャーナル・オブ・アブライドフィジックス第65巻、3610頁（1989年）[J. Appl. Phys., 65, 3610 (1989)]）。

【0007】しかしながら、上述した発光素子は低分子有機化合物であり、低分子有機化合物を用いた有機EL素子は耐熱性や機械的強度が弱い上に、高真空中の真空蒸着で製膜する必要があるため生産効率が悪いなどの問題があった。そこで、近年オリゴマー材料もしくは高分子材料が有機EL素子に用いられるようになってきた。オリゴマー材料や高分子材料は耐熱性や機械的強度に優れ、また、特に高分子材料は湿式法により容易に製膜することができるなど、低分子有機化合物にはない利点を有している。

【0008】しかしながら、これまでに様々な高分子EL材料が合成され、発光効率や素子寿命も向上してはいるが、その性能は未だ実用上十分とはいえないかった。また、青色のポリマー発光材料や電子輸送性ポリマー材料の合成例は非常に少ない。青色の高分子発光材料が少ない原因は、主鎖共役系の高分子の場合、共役系が拡がることで緑色、赤色と低エネルギーの発光となってしまうことがある。青色発光高分子を作るには共役系を切る、ペンドント型の高分子とするなどの方法があるが、これらの方法は複雑である上に、発光効率や寿命の面で問題がある。

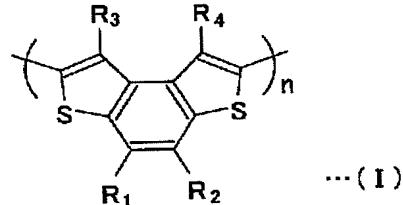
【0009】以上のように、従来の有機EL素子に用いられてきた材料は、電荷輸送材料または発光材料として

求められている特性を必ずしも満足しておらず、依然として、優れた発光効率を有するとともに、耐熱性や機械的強度が高いなど高い耐久性を有する発光材料が要求されている。本発明は、前記課題を解決するためになされたもので、耐久性が高く、かつ発光効率の高い有機発光材料を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機発光材料および電荷輸送材料の性質を合わせ持ち、バッテリーや透明導電膜、トランジスタなどに用いることができるなど、非常に応用性の高い材料である、ポリ（アルキルチオフェン）に代表される、チオフェン骨格を有する高分子に着目して検討した結果、以下の有機発光材料を発明するに至った。本願請求項1の有機発光材料は、下記化学式（I）に記載の化学構造を基本単位として有するオリゴマー材料からなることを特徴としている。

#### 【化4】

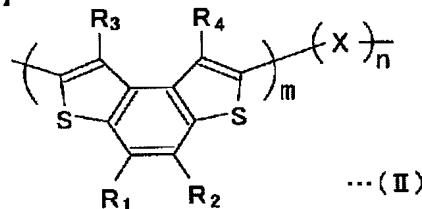


但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基のいずれかであり、nは2～6の自然数を示す。

【0011】本願請求項2の有機発光材料は、上記化学式（I）に記載の化学構造を基本単位として有する高分子材料からなることを特徴としている。

【0012】本願請求項3の有機発光材料は、下記化学式（II）に記載の化学構造を有する共重合材料からなることを特徴としている。

#### 【化5】



但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基のいずれかである。また、Xは、芳香族化合物、メチレン鎖、エーテル鎖のいずれかである。また、m、nは自然数を示す。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

（有機発光材料）本発明の有機発光材料は、以下に説明するオリゴマー材料、高分子材料、共重合材料のいずれ

かである。オリゴマー材料、高分子材料は、上記化学式(I)に示す化学構造を基本単位として有している。オリゴマー材料は、上記化学式(I)において、nが2～6のものであり、高分子材料は、nが7以上のものである。nが7以上の高分子材料の場合、nは100～1000であることが好ましい。

【0014】また、共重合材料は、上記化学式(II)に示す化学構造を基本単位として有している。共重合材料において、mは100～1000であることが好ましい。また、nは5～1000であることが好ましい。また、共重合材料は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体のいずれであってもよく、選択する重合方法により決定することができる。

【0015】上記化学式(I)または(II)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基から選択されるが、中でも、合成が容易であることから、アルキル基、アルコキシ基、アリーレン基が好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。また、分岐構造のアルキル置換基であってもよい。アルコキシ基としては、アルキル基と同様な炭素鎖の構造を持ったアルコキシ基が挙げられる。

【0016】上記化学式(II)において、Xは、芳香族化合物、メチレン鎖、エーテル鎖から選択されるが、中でも、合成が容易であることから、芳香族化合物が好ましい。Xが芳香族化合物である場合には、芳香族化合物としては、ベンゼン環や酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子、ゲルマニウム原子等を一つもしくは複数有する<sup>5</sup>または6員環の複素環の芳香族化合物から選択することができる。このような芳香族化合物としては、例えば、ピロール環、チオフェン環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、フラン環、シロール環、ピリジン環、ピラジン環、チアジアゾール環、ピリミジン環等を有する化合物が挙げられ、さらには、複環である、ナフトアレン環、アントラセン環、キノキサン環、キノリン環、ピリドピリジン環、ピリミドピリジン環、フルオレン環、フェナントロリン環、フェナントレン環等を有する化合物が挙げられる。また、芳香族化合物は、ジフェニルアミンやトリフェニルアミン等の窒素原子によって架橋されていてもよい。さらには、これら芳香族化合物に置換基が導入されていてもよい。

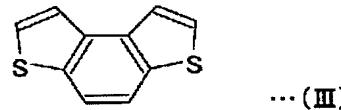
【0017】次に、本発明の有機発光材料を製造する製造方法例について説明する。

(オリゴマー材料の製造方法例) n=2のオリゴマー材料、n=3～6のオリゴマー材料の製造方法例について、それぞれ説明する。n=2のオリゴマー材料の製造方法例では、まず、下記化学式(III)に示す単量体を

2量化し、これをソクスレー抽出により精製し、次いで、昇華法により高純度に精製して、n=2のオリゴマー材料を得ることができる。また、n=3～6のオリゴマー材料の製造方法例では、下記化学式(IV)に示す単量体を臭素などでハログン化し、マグネシウムを用いたグリニヤール反応、あるいは有機ニッケル錯体や有機パラジウム錯体等の有機金属化合物を用いたカップリング反応により合成することができる。

#### 【0018】

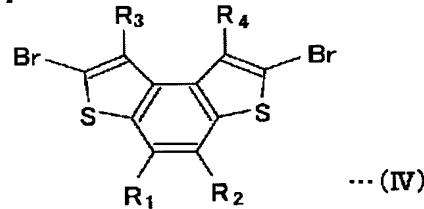
#### 【化6】



【0019】(高分子材料の製造方法例) 高分子材料は、例えば、下記化学式(IV)に示す単量体を、塩化鉄を用いて酸化重合することで得ることができる。また、上記化学式(III)に示す単量体を、有機ニッケル錯体や有機パラジウム錯体等の有機金属化合物を用いて重縮合することによっても得ることができる。重縮合の具体例としては、単量体に二つのハロゲン置換基を導入し、有機ニッケル錯体を用いた脱ハロゲン化重縮合が挙げられる。

#### 【0020】

#### 【化7】



【0021】(共重合材料の製造方法例) 共重合材料は、例えば、上記化学式(IV)に示す単量体を含む単量体混合物を、塩化鉄を用いて酸化重合することで得ることができる。また、上記化学式(III)に示す単量体を含む単量体混合物を、有機ニッケル錯体や有機パラジウム錯体等の有機金属化合物を用いて重縮合することによっても得ることができる。例えば、単量体に二つのハロゲン置換基を導入し、有機ニッケル錯体を用いて脱ハロゲン化重縮合して共重合材料を得ることができる。また、パラジウム錯体を用いて鈴木カップリングや菌頭カップリングすることにより、交互共重合体を合成することもできる。

【0022】上述したオリゴマー材料、高分子材料、共重合材料のいずれかからなる有機発光材料は、分子量が高いので、耐熱性、機械的強度に優れており、耐久性が高い。また、上述した有機発光材料は、強い青色蛍光および高い量子収率を得ることができ、有機EL素子の青色発光材料あるいは紫外線励起の蛍光表示材料として有

用である。以下に、本発明の有機発光材料を用いたEL素子について説明する。

【0023】(EL素子) 上述した有機発光材料は、種々のEL素子等に適用できる。また、上述した有機発光材料を用いたEL素子は、一般的なEL素子の製造方法を適用して製造できる。本発明の有機発光材料を用いたEL素子の例について、図6および図7を参照しながら説明する。図6に示すEL素子は、陽極である透明電極16の一方の面上に、正孔輸送層14、発光層12、陰極となる金属製の電極10が順に積層され、透明電極16の他方の面にはガラス基板18が接したものである。また、図7に示すEL素子は、電極10と発光層12との間に電子輸送層11が介在した以外は図6に示したものと同じ構成のものである。これらのEL素子において、発光層12としては、上述した本発明の有機発光材料が用いられる。発光層12の厚さは、通常、2~500nmである。発光層12の形成方法としては、周知の種々の手段を適用することができ、例えば、蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法などが挙げられる。なお、電極10としては、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、銀もしくはこれらの合金などが用いられる。また、透明電極16としては、ITO等が用いられる。これらのEL素子では、上述した有機発光材料が用いられているので、青色発光材料の輝度および発光効率が、緑色発光材料であるAlQやキナクリドンをドープしたAlQの輝度および発光効率と同等に高い。その結果、実用上充分な輝度を得るために、青色発光の有機発光層にCsなどの低仕事関数金属をさらに添加する必要がなく、EL素子の製造工程を簡略化できる。

#### 【0024】

【実施例】以下、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

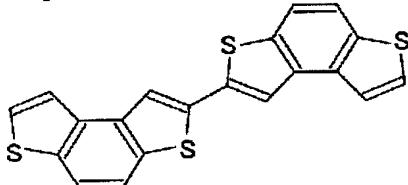
##### 【実施例1】

<ベンゾ[1,2-b:4,3-b']ジオフェン-2,2'-イル(BDTB; 化学式(V))の合成>アルゴン気流中、ベンゾジオフェン(化学式(III))2.00g(10.5mmol)を乾燥THFに溶かし、攪拌しながら0°Cにて1.1等量のブチルリチウムを加えた。1時間かけて-70°Cから0°Cまで反応温度を上げ、さらに0°Cにもどし30分間攪拌し、ベンゾジオフェンのリチオ体を調製した。鉄(III)・アセチルアセトナート(3.71g, 10.5 mmol)と40mLの乾燥THFとの混合物に上記のリチオ体を室温で40分間かけて加えて反応混合物を得た。次いで、反応混合物を2時間加熱還流した後、水(20mL)を加え、減圧してTHFを留去し、2%の塩酸200mLを加え、生じた固体を濾別した。得られた固体を水、10%の炭酸ナトリウム水溶液(100mL)、水の順でよく洗浄した。固体を乾燥後、ソクスレー抽出器に入れ、THF(200mL)で抽出し、溶媒を留去して黄色結晶

を得た。得られた結晶は、収量1.20g、収率60%であり、融点は267°C(DSC)であった。得られた化合物について、赤外吸収スペクトル(図1)と質量分析(図2)の測定を行った。その結果、質量分析において、分子イオンピークが378に見られ、この化合物の構造は下記化学式(V)で示されるBDTBであることが同定された。

#### 【0025】

##### 【化8】



…(V)

【0026】さらに、昇華法によって高純度精製したBDTBのトルエン溶液中における蛍光測定を行った。その結果、ビーク波長390nmと425nm、452nmの強い青色蛍光を示した。このときの蛍光強度および量子収率はジスチリルアリーレン誘導体の一つであるDPVBiのそれぞれ2.2倍、1.6倍であった(表1)。

#### 【0027】

##### 【表1】

	蛍光強度比 (対DPVBi)	蛍光量子収率比 (Φ/ΦDPVBi)
BDTB	2.2	1.6

#### 【0028】【実施例2】

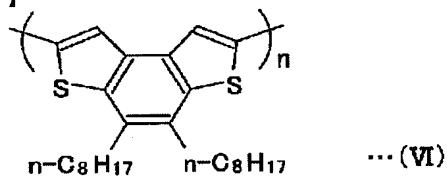
<ポリ[4,5-ジオクチルベンゾ[1,2-b:4,3-b']ジオフェン-2,5'-ジイル](PDTB ox; 化学式(VI))の合成(塩化鉄(III)による重合)>アルゴン気流中、2-チオフェンカルバルデヒド(化学式(VII))12.1g(10.8mmol)を乾燥THF(20mL)に溶かし、攪拌しながら0°Cで1.1等量のオクチルマグネシウムブロミドに滴下した。室温で2時間攪拌した後、水を加え反応を停止して、1-チエニル-1-ノナノール(化学式(VIII))を得た。1-チエニル-1-ノナノールを蒸留にて精製したところ、収量20.9g、収率85%であった。次に、1-チエニル-1-ノナノール20.1gをアセトンに溶かし、0°Cにてジョーンズ試薬を加えて酸化し、1-チエニル-1-ノナノン(化学式(IX))を得た。収量16.4g、収率79%であった。さらに、1-チエニル-1-ノナノン16.4g(73.1mmol)を140mLのTHFに溶かし、1.5等量の四塩化チタンと3等量の亜鉛を加え、5時間加熱還流して、1,2-ジチエニル-9-オクタデセン(化学式(X))を得た。得られた1,2-ジチエニル-9-オクタデセンをシリカゲル

9

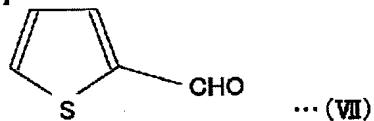
クロマトグラフィーによりヘキサンを展開溶媒として分離、精製したところ、分離精製後の1, 2-ジチエニル-9-オクタデセンの収量13.0 g、収率85%であった。そして、1, 2-ジチエニル-9-オクタデセン3.00 g (7.20 mmol) を1700 mLのベンゼンに溶かし、0.2等量のヨウ素0.366 g (1.44 mmol) を加え、高圧水銀灯を10時間照射した。次いで、カラムクロマトグラフィーにて分離、精製して、4, 5-ジオクチルベンゾジチオフェン（化学式(XI)）を得た。4, 5-ジオクチルベンゾジチオフェンの収量5.24 g、収率59%であった。得られた4, 5-ジオクチルベンゾジチオフェン0.50 g (1.21 mmol) を乾燥塩化メチレン (40 mL) に溶かし、これに無水塩化鉄(III) 134 g (24.2 mmol) を室温で加え、一晩攪拌して重合した。次いで、薄めたヒドラン水溶液を加えて重合を停止させた後、希塩酸を加え、ベンゼンで抽出し、生成した重合体が含まれる有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。重合体を含む有機層をシリカゲルが充填された短いカラムに通して分離、精製した後、少量のベンゼン (5 mL程度) に溶解し、100 mLのメタノールに添加して再沈殿させた。1日放置した後、濾過し、生成した重合体をエタノールで洗浄後、真空ポンプを用いて乾燥した。最終的に得られた重合体の収量は0.46 g であった。

## 【0029】

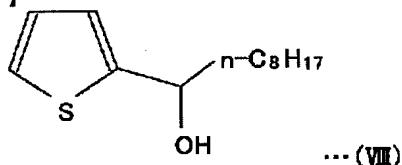
## 【化9】



## 【化10】



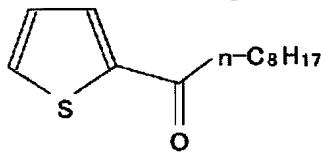
## 【化11】



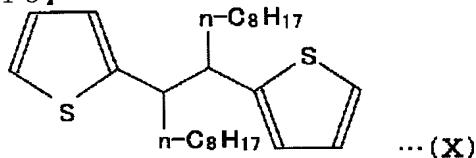
## 【化12】

10

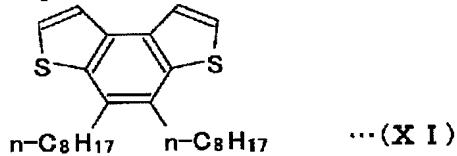
10



## 【化13】



## 【化14】



20

【0030】得られた重合体のクロロホルム溶液中の<sup>1</sup>H NMRスペクトル、およびIRスペクトルにおいてその構造単位の骨格が維持されていることが確認できることから、目的とする高分子材料 (PDTB<sub>o</sub>x; 化学式(VI)) と同定した。この重合体の分子量を、クロロホルムを溶出液としたGPC測定から、数平均分子量2700、重量平均分子量68000と求めた。

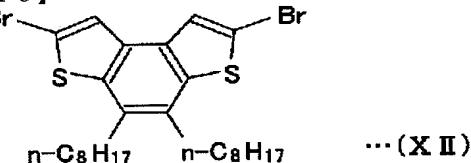
## 【0031】【実施例3】

<ポリ[4, 5-ジオクチルベンゾ[1, 2-b: 4, 3-b']ジチオフェン-2, 5'-ジイル] (PDTB<sub>Ni</sub>; 化学式(VI)) の合成 (ニッケル錯体による重合) >上記実施例2と同様にして、4, 5-ジオクチルベンゾジチオフェン (化学式(XI)) を得た。得られた4, 5-ジオクチルベンゾジチオフェン1.04 g (2.50 mmol) を乾燥したN,N'-ジメチルホルムアミド (115 mL) に溶かし、室温にて2.7等量のN-ブロモスクシナミドを加え、3時間攪拌して、2, 7-ジブロモ-4, 5-ジオクチルベンゾジチオフェン (化学式(XII)) を得た。この2, 7-ジブロモ-4, 5-ジオクチルベンゾジチオフェンを、シリカゲルクロマトグラフィーにて分離、精製したところ、分離精製後の2, 7-ジブロモ-4, 5-ジオクチルベンゾジチオフェンの収量0.97 g、収率68%であった。次いで、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル (Ni(cod)<sub>2</sub>) 0.159 g (0.576 mmol) 、2, 2'-ビピリジン0.090 g (0.576 mmol) と、N,N'-ジメチルフルオルムアミド (20 mL) とを窒素雰囲気中で混合し、さらに2, 7-ジブロモ-4, 5-ジオクチルベンゾジチオフェン0.3 g (0.524 mmol) を加え、60°Cで20時間攪拌して重合した。生成した重合

体からニッケル化合物を除去するために塩酸水溶液、塩酸エタノール溶液、エチレンジアミン水溶液、熱水、エタノールで洗浄した。最終的に得られた重合体の収量は0.139gであった。

## 【0032】

【化15】



【0033】得られた重合体のクロロホルム溶液中の<sup>1</sup>H NMRスペクトル、およびIRスペクトルにおいてその構造単位の骨格が維持されていることが確認できた\*

	PBTBox (対DPVBi)	PDTBNi (対DPVBi)
蛍光量子収率比( $\phi / \phi_{DPVBi}$ )	1.6	1.8

## 【0036】

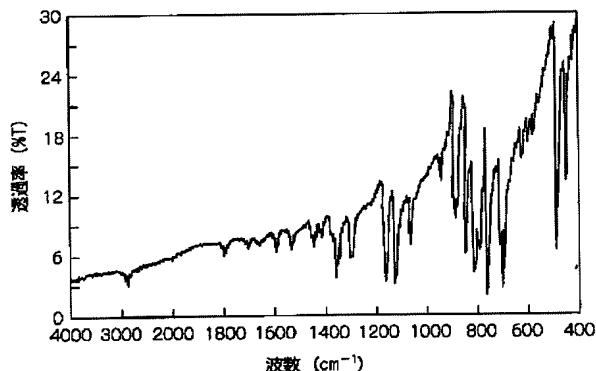
【発明の効果】以上説明したように、本発明の有機発光材料は、オリゴマー材料、高分子材料、共重合材料のいずれかからなり、分子量が高いので、耐熱性、機械的強度に優れており、耐久性が高い。また、有機発光材料は、溶液中において従来の青色発光材料であるジスチリルアリーレン誘導体より強い青色蛍光を発し、高い量子収率を有している。したがって、有機EL素子の発光材料あるいは紫外線励起の蛍光表示材料として好適に用いることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 BDTBの赤外吸収スペクトルである。

【図2】 BDTBの質量分析結果を示すグラフである。※

【図1】



\*とともに、C-Brの伸縮振動に由来する吸収が消失していたことから、目的とする高分子材料(PDTBNi; 化学式(VI))と同定した。この重合体の分子量を、クロロホルムを溶出液としたGPC測定から、数平均分子量1600、重量平均分子量2900と求めた。

【0034】【蛍光測定】実施例2(PBTBox)および実施例3(PDTBNi)で合成した試料について蛍光測定を行った。その結果、図5に示したように、クロロホルム溶液中で強い緑色蛍光を示した。このときの蛍光強度および量子収率はジスチリルアリーレン誘導体の一つであるDPVBiのそれぞれ1.6倍、1.8倍であった(表2)。

## 【0035】

## 【表2】

10

蛍光強度および量子収率はジスチリルアリーレン誘導体の一つであるDPVBiのそれぞれ1.6倍、1.8倍であった(表2)。

## 【0035】

## 【表2】

※る。

【図3】 PDTBox、PDTBNi、2,7-ジブロモ-4,5-ジオクチルベンゾジチオフェンの<sup>1</sup>H NMRスペクトルである。

【図4】 PDTBox、PDTBNi、2,7-ジブロモ-4,5-ジオクチルベンゾジチオフェンの赤外吸収スペクトルである。

【図5】 PDTBoxおよびPDTBNiの蛍光スペクトルである。

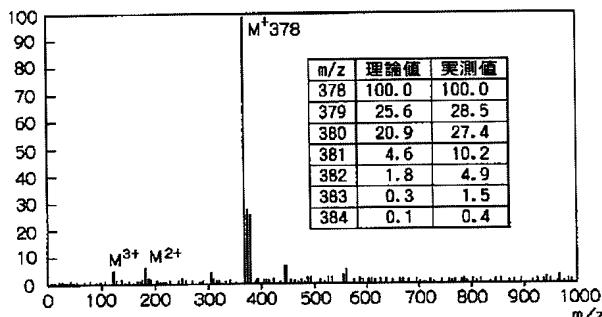
30 【図6】 EL素子の一例を示す断面図である。

【図7】 EL素子の他の例を示す断面図である。

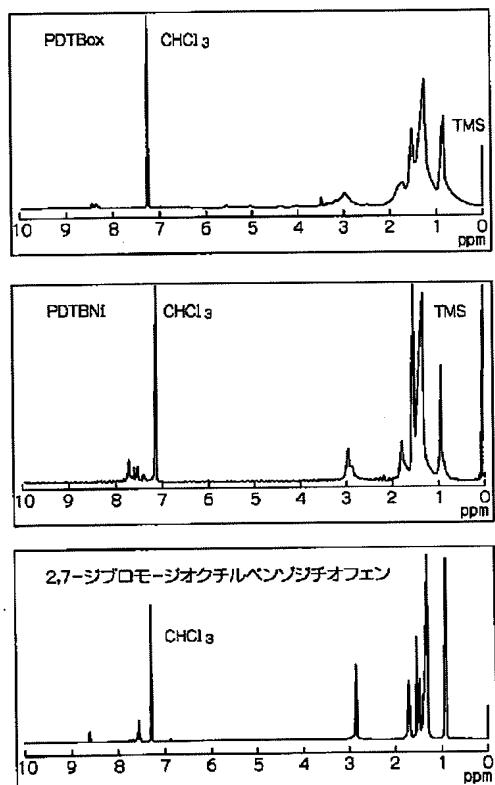
## 【符号の説明】

12 発光層

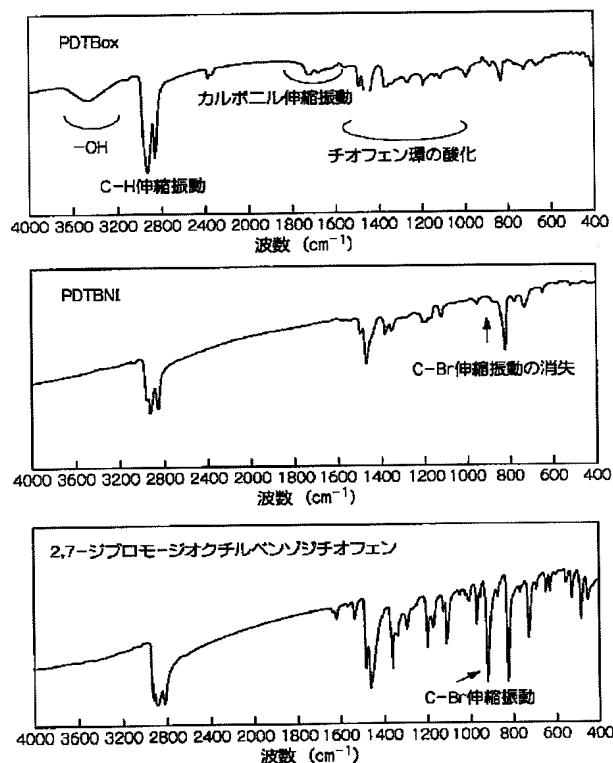
【図2】



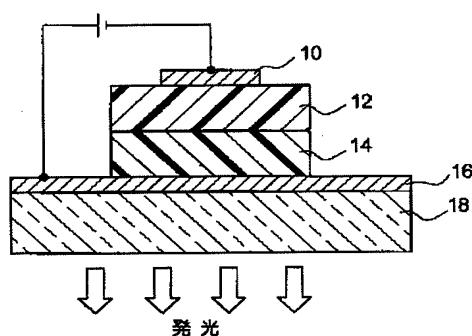
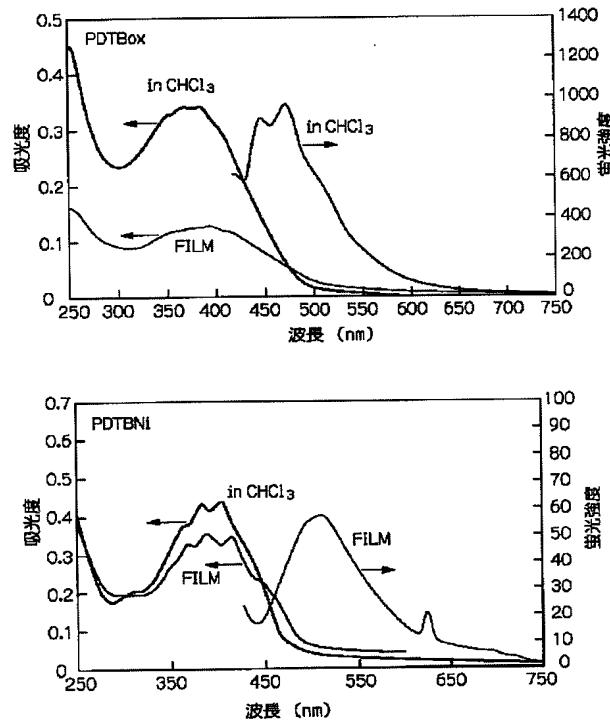
【図3】



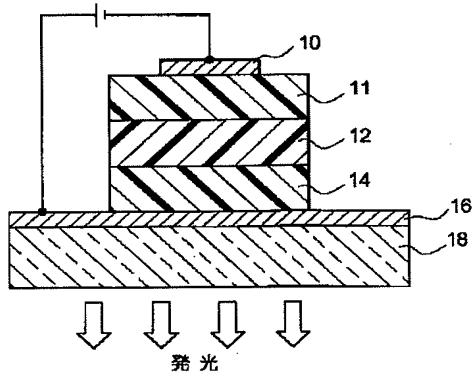
【図4】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72) 発明者 関根 徳政  
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内

(72) 発明者 田中 和彦  
和歌山県和歌山市神波30-3 紀伊合同宿  
舎134号

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 AB14 AB18  
DB03  
4C071 AA01 AA08 BB01 BB05 CC22  
EE13 FF23 GG01 HH01 KK08  
KK11 LL03 LL10  
4J032 BA05 BA25 BB01 BB03 BB06  
BC03 BC21 CG01